

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-092642

(43)Date of publication of application : 23.04.1988

---

(51)Int.Cl. C08G 63/62  
B41M 5/26  
G02B 1/04

---

(21)Application number : 61-238427

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.10.1986

(72)Inventor : SHIMA KOJI  
TAKAGI MOTOMI

---

### (54) POLYCARBONATE RESIN FOR OPTICAL PART

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title resin having a low birefringence, by subjecting a bisphenol and a diaryl carbonate to an ester exchange reaction in the presence of an aliph. polyhydric alcohol.

CONSTITUTION: A bisphenol [e.g., 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane], a diaryl carbonate (e.g., diphenyl carbonate) and 1W10mol (based on the amount of the bisphenol) of an aliph. polyhydric alcohol (e.g., ethylene glycol) are subjected to an ester exchange reaction in the presence of an ester exchange catalyst (e.g., Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) to obtain a modified polycarbonate having a viscosity-average MW of 13,000W22,000.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-92642

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 G 63/62  
B 41 M 5/26  
G 02 B 1/04

識別記号

NPT

庁内整理番号

7142-4J  
V-72c5-2H  
7915-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 光学部品用ポリカーボネート樹脂

⑮ 特 願 昭61-238427

⑯ 出 願 昭61(1986)10月7日

⑰ 発 明 者 島 幸 治 兵庫県姫路市余部区上余部500

⑱ 発 明 者 高 木 基 實 兵庫県姫路市余部区上余部500

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
会社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学部品用ポリカーボネート樹脂

## 2. 特許請求の範囲

1) ビスフェノールとジアリルカーボネートとをエステル交換させて得られるポリカーボネート樹脂より成る光学部品成形用樹脂材料において、上記ポリカーボネート樹脂が上記ビスフェノールに対して1~10モル%の脂肪族多価アルコールを用いて上記エステル交換反応を行って得られる変性ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする光学部品用樹脂材料。

2) ビスフェノールがビスフェノールAであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学機器用材料。

3) ジアリルカーボネートがジフェニルカーボネートであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学機器用材料。

4) 変性ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が13,000~22,000であることを特徴とする特

許請求の範囲第1項記載の光学機器用材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエステル交換法(溶融法)によるポリカーボネート樹脂より成る光学部品成形用樹脂材料に関するものであり、特に、低複屈折が要求される光ディスク、光カード等の高密度記録媒体の基板や、光変調器、光回路、ディスプレイ等の光学部品の構造材料あるいは機能材料の成形材料として用いられる変性ポリカーボネート樹脂材料に関するものである。

(発明の背景)

一般に光学機器用材料としては、透明性、耐熱性、耐湿性、耐衝撃性、流動性、複屈折が小さい等の性質が要求されている。このような性能を有する素材としては、従来からアクリル樹脂が知られているが、このものは耐熱性や耐衝撃性が低くまた水分によって反りを生じるなど未だ充分なものとは言えない。

上記のような欠点をなくす為、粘度平均分子量

が15,000~18,000のポリカーボネート樹脂がディスク類及びレンズ類等の成形材料として検討されているが(特開昭58-180553号)、なお、流動性が不十分であり、これらの用途としては、最も重要視される複屈折が大きい等の欠点を有し、未だにその使用には限界がある。特に、レーザー等を利用した光による情報の読み取り、書き込み等に用いられる精密光学系においては、より複屈折の小さいプラスチック光学材料の開発が望まれていた。

ところで、樹脂製光学用透明成形品の複屈折は、素材そのものの特性と共に、成形条件によって変化する。

即ち、透明な光学成形品の成形においては、樹脂を熔融させ金型内で冷却して、成形品を得るが、熔融時の粘性が高いと樹脂が不均一なまま冷却され、成形品に光学的な歪みが残し、それが複屈折として現れる。特に、射出成形の場合、金型内に樹脂を射出するため、粘性の高い状態では、流れの方向に樹脂の配向が残し、成形品に複屈折が生

若干の成形性向上は認められるものの大幅な改良はできず、初期の目的は達成されない。

そのため、これまで光学用透明成形品の複屈折の低減化は、成形条件に頼る(特に成形温度の上昇)か、あるいは流動性良好な低分子量のポリカーボネート樹脂を用いて対処している。しかし、低分子量のポリカーボネート樹脂を高温で成形する場合、成形品の複屈折性はやや改良されるが、光磁気ディスク基板のように複屈折(リターデーション)の絶対値が20nm以下であることを要求される場合にはなお不十分である。

(従来技術)

成形性と製品の機械特性を低下させずにポリカーボネートの複屈折を下げる方法として、重縮合反応時に分岐化剤を添加することが提案されている。例えば、特開昭60-215019号ではフェノール性水酸基を三つ以上有する分岐化剤を用いている。

しかし、この方法によっても複屈折は32~61nmにしか低下しない(上記出願明細書の第2表参

じやすい。

そこで、成形条件の緩和の手段として、従来から周知の方法、すなわち、可塑剤を配合することによって高流動性の成形材料とする方法が考えられる。ところが、通常のポリカーボネート樹脂用の可塑剤を成形性の改良に十分な量添加(例えば、オレフィン系の可塑剤、リン酸エステル系の可塑剤)した場合、流動性は良好となるが、可塑剤によって金型に汚れが生じ、成形品が汚染されたり、あるいは、相溶性不良に基づいて、透明性が低下する等の外観不良を呈し、又、物性の低下が許容不可能となったりして、所望の光学成形品は得られない。

又、ポリカーボネート樹脂に極めて相溶性の良好なポリカーボネート樹脂オリゴマーを配合する方法があるが、この場合、成形性の改良が通常の使用量ではなお不十分であり、且つ、使用量を増加させれば成形性はかなり改良されるが、これは、結果的に粘度平均分子量が下がった為であり、同一粘度平均分子量のポリカーボネート樹脂に比べ、

照)。さらに、この特開昭60-215019号ではエステル交換法についても示唆はされているが、実施例は全てホスゲン法である。一般に、ホスゲン法とエステル交換法とではできたポリカーボネートが相違する。これはエステル交換法では分子量の調節が難しい等の理由による。従って、ホスゲン法とエステル交換法は全く異なるプロセスと考えるべきである。

(発明の目的)

本発明の目的は低複屈折が要求される光学用途の変性ポリカーボネートを提供することにある、特に、エステル交換法によって製造された低複屈折変性ポリカーボネートを提供することにある。

(発明の構成)

本発明の提供する光学部品成形用樹脂材料はビスフェノールとジアリルカーボネートとをエステル交換させて得られるポリカーボネート樹脂において、上記ビスフェノールに対して1~10モル%の脂肪族多価アルコールを用いて上記エステル交換反応を行って得られる変性ポリカーボネート

樹脂であることを特徴としている。

本発明に使用される上記ビスフェノールとしては、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン〔ビスフェノールF〕、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、3,3'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が挙げられる。主としてビスフェノールAが好ましい。

上記ジフエニルカーボネートとしてはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート等が挙げられる。主としてジフェニルカーボネート

(2) 周期律表の第Ⅱ族及び第Ⅲ族の元素、例えばカルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属、及びこれら金属の炭酸塩、水酸化物、水素化合物、水素化ホウ素物、フェノラート、ビスフェノラート、カルボン酸塩、酸化物。

(3) 金属酸化物、金属酢酸塩、チタン及びスズ化合物、例えば三酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、三酸化ヒ素、酸化鉛、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の金属酸化物、酢酸コバルト、酢酸亜鉛、酢酸カドミウム、酢酸マンガン等の金属酢酸塩、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラフェニル等のチタン化合物、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズメトキシド、ジブチルスズジラウレート等のスズ化合物。

これらの触媒は、通常のエステル交換反応の有効量の、ビスフェノール基準で約0.00001~0.1モル%が使用される。

以上の成分を用い、エステル交換反応法により本発明の変性ポリカーボネート樹脂を製造する。

が好ましい。

また、上記脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらの脂肪族多価アルコールはビスフェノールに対し1~10モル%より好ましくは2~6モル%用いられる。脂肪多価アルコールが1モル%未満では流動性改善の効果がなくなりまた10モル%を超えると機械的物性を損う。

また、本発明に使用される触媒としては、一般にエステル交換反応に用いられる触媒が使用可能である。適当な触媒の例を以下に掲げる。

(1) リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビウム、セシウム、フランシウムのようなアルカリ金属、及びこれらアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、水素化合物、水素化ホウ素物、フェノラート、ビスフェノラート、カルボン酸塩、酸化物。

より好ましい実施態様においては該変性ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が13,000~22,000、特に、15,000~20,000のものが光学機器用材料として好ましい。

以下、具体的に実施例により発明の内容を説明する。

本発明により得られたポリカーボネートの評価に用いた項目の測定方法は次の通りである。

(1) 粘度平均分子量の評価方法：20℃における塩化メチレン溶液の固有粘度 $[\eta]$ ( $\text{dl/g}$ )をウベローデ粘度管を用いて測定し、次式を用いて粘度平均分子量 $\overline{M}_v$ を計算した。

$$[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} (\overline{M}_v)^{0.82}$$

(2) 流動特性「MI直」の評価方法：高架式フローテスターを用いシリンダー温度230℃、荷重2160gで1mm $\phi$ ×10mmLのノズルより10分間に流出する熔融樹脂量をg/10分の単位で表わした。

(3) 複屈折(リターデーション)：He-Neレーザーとフォトダイオードとの間に $\frac{1}{4}$ 波長板、偏光子、ディスク保持台、パビネスソレイユコンベ

ンセンサー、検光子を配置した自作の測定機を用いて行った。同一半径上の90°間隔の4点を測定し、その平均値をその半径の複屈折とした。

#### 実施例 - 1

ビスフェノール A 1.0 モル、ジフェニルカーボネート 1.02 モル、1,4-ブタンジオール 0.04 モルを1ℓ 堅型反応器に仕込み、窒素置換後、180℃で溶解した。エステル交換触媒として炭酸リチウム 0.00001 モル添加し約5時間かけて温度を280℃迄徐々に上げ、真空度も常圧から1mmHg迄徐々に上げながらエステル交換反応を行い連続的に副性フェノールを留去した。その後真空を破り窒素パージの常圧下でポリマーを得た。このポリマーの粘度平均分子量及び高架式フローテスターで求めた流動特性「MI値」は第1表に示したようであった。

#### 実施例 - 2, 3

実施例 - 1 において1,4-ブタンジオールに代えてシクロヘキサジメタノールを0.02 モル (実施例2) および0.04 モル (実施例3) とし

他は同様とした。結果を第1表に示した。

#### 比較例 - 1

比較のために、多価アルコールを用いていない市販のポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製、商品名; パンライトAD-5503)の粘度平均分子量及び高架式フローテスターで求めた流動特性「MI値」を第1表に併記した。

第 1 表

実施例 比較例	脂肪族ジエーテル の種類	添加量 モル%	粘度平均 分子量	MI 値 g/10分
実 - 1	1,4-ブタンジオール	4.0	16,300	12.90
" - 2	シクロヘキサジメタノール	2.0	18,200	10.45
" - 3	"	4.0	14,700	16.39
比 - 1	"	-	16,390	4.2

以上の各ポリマーをペレット化し、射出成形機(名機製作所製)でディスク基板を成形した。成形条件はシリンダー温度350℃、射出圧力=700kg/cm<sup>2</sup>、金型温度=110℃であり、成形キャピティー寸法は直径=130mm、厚さ=1.2mmである。得られた光ディスクの複屈折(リターデーション)をHe-Neレーザーを用いて測定した結果を第2表に示す。

第 2 表

複屈折 d <sub>nd</sub> (nm)	測定位置(半径mm) (注1)					
	25	30	40	50	60	63
実施例 1	25	10	9	8	0	-10
" 2	20	10	10	0	-1	-10
" 3	19	9	9	8	5	-1
比較例 1	50	40	23	10	-20	-50

第2表より、本発明による基板は、光磁気ディスク基板として要求される $|d_{nd}| \leq 25$ が達成されている。